

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-159872

(43)Date of publication of application : 03.06.2003

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

---

(21)Application number : 2002-263871 (71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 10.09.2002 (72)Inventor : KASAHARA KENZO

---

(30)Priority

Priority number : 2001279516 Priority date : 14.09.2001 Priority country : JP

---

## (54) PAPER FOR INKJET RECORDING

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make both ink absorbing speed and durability to cracking coexist to a paper for inkjet recording with a interstice type feature and furthermore to improve deterioration of an image caused by toxic gas without a special process.

**SOLUTION:** In the paper for inkjet recording with the interstice type ink receiving layer comprising a fine particle with a mean particle diameter of 5-100 nm as a main ingredient, the paper for inkjet recording is characterized by comprising a cationic or nonionic polymer dispersion with a glass transition temperature of -30 to 40°C and a mean particle diameter of at least 1 nm and smaller than 50 nm.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-159872  
(P2003-159872A)

(43) 公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-263871(P2002-263871)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成14年9月10日(2002.9.10)	(72) 発明者	笠原 健三 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-279516(P2001-279516)	Fターム(参考)	2C056 EA13 FC06 2H086 BA01 BA15 BA33 BA36 BA41 BA45
(32) 優先日	平成13年9月14日(2001.9.14)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙

(57) 【要約】

【課題】 空隙型の特徴を持ったインクジェット記録用紙に対し、インク吸収速度とひび割れ耐性を両立させ、さらには、特殊な工程なしに、有害ガスによる画像劣化を改善する。

【解決手段】 平均粒子径5～100nmの微粒子を主成分とする空隙型インク受容層を有するインクジェット記録用紙において、ガラス転移温度が-30～40℃で、かつ平均粒子径が1nm以上50nm未満であるカチオン性または非イオン性の重合体分散物を該受容層に含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒子径 5～100 nm のフィラー微粒子を主成分とする空隙型インク受容層を有するインクジェット記録用紙において、ガラス転移温度が -30～40℃ で、かつ平均粒子径が 1 nm 以上 50 nm 未満である重合体を分散したカチオン性または非イオン性の分散物を該受容層に含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 平均粒子径 5～100 nm のフィラー微粒子を主成分とし、ガラス転移温度が -30～40℃ のカチオン性または非イオン性の重合体を含有する空隙型インク受容層を支持体上に有しており、該重合体が平均粒子径 1 nm 以上 50 nm 未満である重合体を分散したカチオン性または非イオン性の分散物を含む液を塗布することによって供給されたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 3】 少なくとも 2 層からなる空隙型のインク受容層を有し、かつ前記重合体を最表面のインク受容層に含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 4】 無機フィラー微粒子および有機フィラー微粒子の双方をフィラー微粒子として含有し、かつ該無機フィラー微粒子の屈折率が 1.3～1.8 であり、該有機フィラー微粒子のガラス転移温度が 70～150℃ であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 5】 有機フィラー微粒子が水溶性有機溶媒に溶解または膨潤することを特徴とする請求項 4 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 6】 前記重合体の含有量が、無機フィラー微粒子と有機フィラー微粒子の含有量の和に対し、0.1 質量%～30 質量%の範囲であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。

【0003】 上記の記録方法で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インク及び装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、様々な分野に急速に普及している。

【0004】 特に最近ではプリンターの高画質化が進み

写真画質に到達していることから、記録用紙も写真画質を実現し、尚かつ写真の風合い（光沢、平滑性、コシなど）を再現することが求められている。

【0005】 このような高画質な記録用紙の例として、支持体上に親水性バインダーを主として構成される膨潤型インク受容層を有するインクジェット記録用紙があり、このような記録用紙は記録後に写真に近い風合いを与える。しかしながら、一方でインクジェット記録方法の高速化が進み、記録用紙には高インク吸収性や速乾燥性も求められているが、膨潤型インク受容層を有するインクジェット記録用紙は、インク吸収速度が遅く、高速記録した場合にインク液滴同士の合体などにより画像がマダラ状のムラが起こりやすい。更に、プリント後特に高湿下での保存においてインクが滲みやすい欠点も有している。

【0006】 上記のような問題点を克服するため、少量の親水性バインダーと架橋剤、多量のフィラー微粒子とバインダーから構成される多孔質な空隙層からなるインク受容層を設ける事により、インクの吸収速度と滲み耐性を向上させたインクジェット記録用紙が知られている。この空隙型の受容層としては、平均粒子径が 1 μm ほどの無機フィラー微粒子を主成分とするものと、平均粒子径が 100 nm 以下の無機フィラー微粒子を主成分とするものがある。

【0007】 1 μm 程度の無機フィラー微粒子を使用したものは、インクの吸収性が非常に良いものの、インク受容層の表面の平滑性が悪く、低光沢である。一方、平均粒子径が 100 nm 以下の無機フィラー微粒子を使用した場合、インクの吸収性が良い上に、インク受容層の表面の平滑性が高く、高光沢で写真に近い風合いを与える。

【0008】 ただし平均粒子径が 100 nm 以下のフィラー微粒子からなる空隙層は、今後の記録速度の上昇に伴い必ずしも十分な吸収速度とは言い難い。このため、さらなる吸収速度の向上が望まれている。

【0009】 吸収速度の向上に対して親水性バインダーの含有量を下げることが非常に効果的ではあるが、この場合フィラー微粒子同士の結着性が低下し、製造時に塗膜のひび割れを生じやすい。親水性の低い、あるいは疎水性のバインダーの使用も吸収速度に有利と考えられているが、水系塗布に適さないため、製造時の環境適性の問題がある。

【0010】 疎水性のバインダーを水系塗布する方法として、いわゆるラテックスのようなエマルジョンの形で水系塗布液に添加する方法も良く知られている。しかし、これまで一般に用いられてきたバインダーエマルジョンの平均粒子径は 200 nm～1 μm 程度と大きく、質量あたりの表面積が小さいため、フィラー微粒子を有効に結着する能力が低い。これは特に、平均粒子径が 100 nm 以下のフィラー微粒子を用いた場合に顕著であ

る。

【0011】この一方で、画質・風合い・吸収速度に加え、耐久性・画像保存性に対する要求もより高度になり、耐光性、耐湿性、耐水性なども銀塩写真レベルに到達させる試みが数多くなされている。耐光性向上の例としては多数の技術（特許文献1～7参照）が示されている。

【0012】空隙型記録用紙の場合はいわゆる耐光性だけでなく、その空隙構造に起因して有害ガスによる変褪色を起こしやすい問題がある。特に一般のカラーインクジェットプリンタに採用されているフタロシアン系水性染料で起こりやすい。

【0013】この変褪色のメカニズムは未だ定かではないが、微細空隙構造は高表面積を有し、かつ無機フィラー微粒子の活性な表面を有しているため、オゾン、オキシダント、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>など空気中の極微量の活性な有害ガスが染料を分解していると考えられている。

【0014】変褪色の現象は公知であるが（特許文献8～13参照）、空隙構造がより微細になる写真画質用の記録用紙で更に劣化しやすいため、従来の改良技術では効果が不十分であり、より抜本的な改善が望まれている。

【0015】かかる問題は前記の膨潤型記録用紙では少ないが、インク吸収速度の遅さを改善することが困難である。

【0016】顔料インクを用いたインクジェット記録方法によって変褪色の問題は解決しうるが、記録用紙上のギラツキ（ブロンジング）などの問題は品質上十分な画質を与えるレベルに至っていない。又、プリントにラミネート処理を施したり、フレームに入れるなどのガス遮断方法、又は熱可塑性微粒子を表面に含有する記録用紙をプリント後、加熱又は加圧処理してガス遮断層を発現させる方法（特許文献14～19参照）などは非常に効果的ではあるが、いずれも後処理が必要であり余分な工程が負荷となっている。

【0017】

【特許文献1】特開昭57-74192号公報（第5欄、第2行）

【0018】

【特許文献2】特開昭57-87989号公報（第5欄、第17行～第6欄、第7行）

【0019】

【特許文献3】特開昭57-74193号公報（第7欄、第11～14行）

【0020】

【特許文献4】特開昭58-152072号公報（特許請求の範囲）

【0021】

【特許文献5】特開平11-321090号公報（特許請求の範囲）

【0022】

【特許文献6】特開平11-277893号公報（特許請求の範囲）

【0023】

【特許文献7】特開2000-37951号公報（特許請求の範囲）

【0024】

【特許文献8】特開昭63-252780号公報（第5欄、第14～16行）

10 【0025】

【特許文献9】特開昭64-11877号公報（第2欄、第3～4行）

【0026】

【特許文献10】特開平1-108083号公報（第3欄、第15～17行）

【0027】

【特許文献11】特開平1-216881号公報（第2欄、第19～20行）

【0028】

20 【特許文献12】特開平2-188287号公報（第5欄、第4行～第6欄、第2行）

【0029】

【特許文献13】特開平7-266689号公報（第2欄、第22～26行）

【0030】

【特許文献14】特開昭53-27426号公報（特許請求の範囲）

【0031】

30 【特許文献15】特開昭59-222381号公報（第5欄、第3～15行）

【0032】

【特許文献16】特開昭62-271781号公報（特許請求の範囲）

【0033】

【特許文献17】特開平11-157207号公報（特許請求の範囲）

【0034】

【特許文献18】特開平11-245507号公報（特許請求の範囲）

40 【0035】

【特許文献19】特開2000-71608号公報（特許請求の範囲）

【0036】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、空隙型の特徴を持ったインクジェット記録用紙に対し、インク吸収速度とひび割れ耐性を両立させ、さらには、特殊な工程なしに、有害ガスによる画像劣化を改善することにある。

【0037】

50 【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以

下の構成によって達成された。

【0038】1. 平均粒子径 5～100 nm のフィラー微粒子を主成分とする空隙型インク受容層を有するインクジェット記録用紙において、ガラス転移温度が -30～40℃ で、かつ平均粒子径が 1 nm 以上 50 nm 未満である重合体を分散したカチオン性または非イオン性の分散物を該受容層に含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0039】2. 平均粒子径 5～100 nm のフィラー微粒子を主成分とし、ガラス転移温度が -30～40℃ のカチオン性または非イオン性の重合体を含有する空隙型インク受容層を支持体上に有しており、該重合体が平均粒子径 1 nm 以上 50 nm 未満である重合体を分散したカチオン性または非イオン性の分散物を含む液を塗布することによって供給されたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0040】3. 少なくとも 2 層からなる空隙型のインク受容層を有し、かつ前記重合体を最表面のインク受容層に含有することを特徴とする前記 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用紙。

【0041】4. 無機フィラー微粒子および有機フィラー微粒子の双方をフィラー微粒子として含有し、かつ該無機フィラー微粒子の屈折率が 1.3～1.8 であり、該有機フィラー微粒子のガラス転移温度が 70～150℃ であることを特徴とする前記 1、2 又は 3 に記載のインクジェット記録用紙。

【0042】5. 有機フィラー微粒子が水溶性有機溶媒に溶解または膨潤することを特徴とする前記 4 に記載のインクジェット記録用紙。

【0043】6. 前記重合体の含有量が、無機フィラー微粒子と有機フィラー微粒子の含有量の和に対し、0.1 質量%～30 質量% の範囲であることを特徴とする前記 1～5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【0044】本発明を更に詳しく説明する。本発明の記録用紙は支持体の少なくとも片面にインク受容層を設けた構成を有する。

【0045】写真画質を達成するためにインク吸収速度が速いことが必要であり、そのため少なくとも空隙型のインク受容層を有することが必要である。空隙の形態は電子顕微鏡観察によって確認することができる。

【0046】空隙同士は単独に孤立するのではなく、連続的にお互いに導通していることが好ましい。この場合の空隙径の定義としては、例えば水銀圧入法による測定値を用いることができる。好ましい空隙径は 10～50 nm である。

【0047】空隙型のインク受容層を構成するためにはフィラー微粒子を充填し、その隙間を空隙とする。フィラー微粒子の平均粒子径は 100 nm 以下である必要がある。高い光沢性や、プリント濃度を得るためには 10

～50 nm が好ましい。

【0048】フィラー微粒子の平均粒子径の測定法としては、含有層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、多数個の任意の粒子の粒子径を求めてその単純平均値（個数平均）として求める方法がある。個々の粒子径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。又は別法として、フィラー微粒子を適当な分散媒に分散させ、レーザ回折散乱式粒度分布測定によって平均粒子径を求めることもできる。フィラー微粒子の形状は真球形である必要はなく、針状でも板状でもよい。平均粒子径は体積から球換算で求められる。

【0049】ここでいうフィラー微粒子は 1 次粒子でも 2 次粒子でもよく、乾燥被膜中に観察される最高次粒子の平均粒子径とする。

【0050】フィラー微粒子の材質は無機フィラー微粒子でも有機フィラー微粒子でもあるいは有機無機複合フィラー微粒子であっても良い。

【0051】無機フィラー微粒子の例としては、例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレイ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることが出来る。

【0052】高いプリント濃度を得るためには屈折率が 1.3～1.8 の無機フィラー微粒子を選択することが好ましい。好ましい無機フィラー微粒子はシリカ、またはアルミナである。中でも好ましいのは気相法シリカ、沈殿法シリカ、擬ペーマイト構造を持つアルミナである。

【0053】本発明においては無機フィラー微粒子と少量の有機高分子による複合粒子を用いた場合などでも、実質的には無機フィラー微粒子と見なす。この場合も乾燥被膜中に観察される最高次粒子の平均粒子径をもってその無機フィラー微粒子の平均粒子径とする。この場合の無機フィラー微粒子と少量の有機高分子による複合粒子における有機高分子／無機フィラー微粒子の質量比は概ね 1/100～1/4 である。このような複合粒子の例としては、特開平 11-321079 号に記載されている。

【0054】有機フィラー微粒子の例としては、いわゆるプラスチックピグメントやワックス粒子などが挙げられる。その材質としてはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、エラストマー、エチレン酢酸ビニル共重合体、スチレン（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル、ポリビニルエーテル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ポリウ

レタン、ポリオレフィン、SBR、NBR、ポリテトラフルオロエチレン、クロロブレン、タンパク質、多糖類、ロジンエステル、セラック樹脂等、従来公知のものであり、この中のガラス転移温度が室温より高いものである。特に好ましい有機フィラー微粒子の材質は、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、その他（メタ）アクリレート共重合体、スチレン-（メタ）アクリル共重合体である。変成や共重合によって2種以上の単量体からなる樹脂も好ましく用いられる。樹脂に対して特定の修飾基を付加したものや脱離基を除いたものでもよい。さらには、樹脂に限定されず、ステアリン酸金属塩などを含むいわゆるワックス素材も有機フィラー微粒子の材質として用いて良い。

【0055】2種以上の材質を混合して有機フィラー微粒子を形成してもよく、更には2種類以上の有機フィラー微粒子を混合して用いてもよい。

【0056】本発明の有機フィラー微粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）は70～150℃であることが好ましい。これ以下の場合には加熱による有機フィラー微粒子の融着を生じやすく、記録用紙表面の空隙が縮小または減少し、インク吸収速度を妨げる恐れがある。

【0057】本発明に用いられる「重合体を分散した分散物」とは、単に「重合体分散物」とも呼び、実質的には分散質である重合体のことを指す。いわゆるラテックス様のエマルジョンにおける重合体部分が本発明の重合体分散物である。

【0058】本発明に使用される重合体分散物の例として、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニル系化合物、スチレン系化合物といったエチレン系単量体、ブタジエン、イソブレンといったジエン系化合物の単独重合体または共重合体、さらにはウレタン系重合体、ポリエステル系重合体などが挙げられ、従来公知のものを好ましく用いることが出来る。

【0059】重合体分散物は、空隙層形成時に柔軟性を付与するものであり、塗布乾燥時に融着して当該層を形成するものである。この目的から、ガラス転移温度は40℃以下であることが必要であり、好ましくは20℃以下、さらに好ましくは0℃以下である。

【0060】本発明の有機フィラー微粒子と重合体分散物の本質的な違いは温度特性であり、多数の粒子が接触した状態のまま40℃で乾燥した場合に、連続被膜となるものは重合体分散物であり、空隙と粒子の状態を保つものが有機フィラー微粒子である。ポリマーにおけるこの尺度はガラス転移温度である。重合体分散物のガラス転移温度は40℃以下であり、有機フィラー微粒子のガラス転移温度は70℃以上である。それぞれ好ましいガラス転移温度の範囲になるように単量体の種類を選択し、共重合比を調節する必要がある。

【0061】本発明の有機フィラー微粒子および重合体分散物の $T_g$ は、共重成分としての単量体単独重合体

の $T_g$ および単量体組成比から質量分率によって計算で求めることが可能である。例えばスチレン（単独重合体 $T_g = 100^\circ\text{C} = 373\text{K}$ ）： $n$ -ブチルアクリレート（単独重合体 $T_g = -54^\circ\text{C} = 219\text{K}$ ）=4：1（質量比）の組成からなるポリマーの $T_g$ は、 $1 / \left( \frac{1}{373\text{K}} \times \frac{4}{5} + \frac{1}{219\text{K}} \times \frac{1}{5} \right) = 327\text{K} (= 54^\circ\text{C})$ と求められる。単量体単独重合体の $T_g$ については、POLYMER HANDBOOK（A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION）に多数の測定値が掲載されている。

【0062】前記重合体分散物の平均粒子径は5～100nmであることが必要であり、更に50nm未満が好ましく、より好ましくは5～30nmである。50nm以上であると十分なプリント濃度が得られないだけでなく、同一含有量における粒子の個数が減り、粒子間距離が大きくなるため、被膜に対する柔軟性付与効果も低減する。平均粒子径が5nmより小さいと粒子一個あたりの柔軟性付与部位が少なくなるため効果を得にくい。また1nm以下の重合体分散物は素材としての安定性が悪く、取扱が困難なため好ましくない。このような分散物は最表面のインク受容層に含まれるのが好ましい。

【0063】前記重合体分散物は、上述のごとく塗布乾燥時に融着すると考えられるため、製造前の形態および粒子径をとどめていない場合があるが、用いる重合体分散物の平均粒子径は50nm未満が必要であり、好ましくは5～30nmである。50nm未満の重合体分散物を用いることによって、塗布乾燥時に融着しても、用いた粒子径の重合体分散物に応じた大きさをとどめているため、本発明の効果が顕著に現われるものと考えている。

【0064】有機フィラー微粒子および本発明の重合体分散物は通常乳化重合法により水中で合成される場合が多い。その平均粒子径は、乳化剤の種類や量、単量体成分を調節するなど従来公知の手法によって調節することが可能である。

【0065】重合体分散物の好ましい含有量の範囲は、フィラー微粒子の0.1質量%～30質量%であり、より好ましくは0.5質量%～15質量%である。

【0066】このような重合体分散物はアニオン性のものが大多数を占めるが、アニオン性重合体分散物は逆にひび割れを増加させる例が多く、本発明においてはカチオン性または非イオン性の必要がある。重合体分散物のイオン性は必ずしも重合体によるものではなく、往々にして分散する液に添加する乳化剤のイオン性によるものである。イオン性を持たない重合体を、カチオン性または非イオン性の乳化剤によって分散したものを重合体分散物としてもよいし、いわゆる自己乳化型の重合体分散物でもよい。

【0067】本発明の記録用紙の好ましい層構成を以下

に例示する。

(1) 無機フィラー微粒子を主成分とする層単層からなり、この層に本発明の重合体分散物を含有する。

(2) 無機フィラー微粒子を主成分とする層のみからなり、かつ多層構成で、最表層に本発明の重合体分散物を含有する。

(3) 有機フィラー微粒子を主成分とする上層に重合体分散物を含有し、無機フィラー微粒子を主成分とする下層とからなる。

【0068】本発明で言う「主成分」とは、固形分における質量比が50%以上であることを言う。いずれの構成のいかなる層にも有機フィラー微粒子と無機フィラー微粒子を併用して良いが、好ましい無機／有機フィラー微粒子の質量比は、(1)および(2)の場合10/0～8/2、(3)の上層の場合0/10～4/6、

(3)の下層の場合10/0～8/2である。

【0069】本発明の重合体分散物は、無機フィラー微粒子単独からなる空隙層に比べ、無機フィラー微粒子と有機フィラー微粒子を混合してなる空隙層に対して、使用することがより効果的である。有機フィラー微粒子は一般に空隙率が低く、ポリビニルアルコールなどの水溶性の高いバインダーを使用すると吸収速度を著しく阻害する。本発明において、「溶解」とは有機微粒子とインク中の水溶性有機溶媒が平衡状態で単一の相をなすことを指し、「膨潤」とは有機微粒子が同水溶性有機溶媒を吸収して体積を増加させることを言う。膨潤したときの好ましい体積増加率は2～8倍である。

【0070】有機フィラー微粒子を用いる目的は様々であるが、特に後述するような変褪色防止の目的で有機フィラー微粒子を用いることが好ましい。

【0071】本発明者らの鋭意検討の結果、変褪色の防止にはインクジェット記録後の記録部分の吸収速度が記録前に比べて遅くなることが好ましいことを見いだした。

【0072】記録後の吸収速度の低下を発現させる具体的方法として、例えばインクジェット記録前に存在した空隙が記録後に、1. 空隙でなくなる、2. 空隙の数が減少する、3. 空隙径が縮小する等が挙げられる。

【0073】空隙の数が減少することが好ましく、空隙径分布のうち0.01～1μmに存在する最大ピーク高さが40%以下になることが好ましい。もしくは空隙の径が縮小することが好ましく、空隙径分布のうち0.01～1μmに存在する最大ピークを空隙径とした場合に、記録前後でその空隙径の値が60%以下に縮小することが好ましい。最も好ましいのは、記録後に記録部分表面の電子顕微鏡観察をした場合に空隙が観察されない状態である。

【0074】更なる鋭意検討の結果、上記のような記録後の空隙形態変化を実現する具体的手段として、水溶性有機溶媒に可溶な有機フィラー微粒子を用いることが非

常に有効であることを見いだした。

【0075】インクが記録用紙に付与された後、インク中の水分は次第に蒸発するが、インクに含まれる水溶性有機溶媒の蒸発は一般に遅く、記録用紙に残留する液体として水溶性有機溶媒の比率は次第に高くなる。即ち水に不溶でこれらの水溶性有機溶媒に可溶の物質はインクの乾燥とともに次第に溶解を開始する。つまりインク中の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する有機フィラー微粒子を含有する記録用紙にインクジェット記録を行なうと、インクの乾燥後に有機フィラー微粒子が一部又は全部溶解、或いは膨潤することによって、空隙を塞いだり、空隙径を縮小させることができる。

【0076】よって本発明の有機フィラー微粒子は水溶性有機溶媒に溶解または膨潤することが好ましい。好ましい水溶性有機溶媒については後述する。

【0077】有機フィラー微粒子含有層の厚さは0.1～5μmの範囲が好ましい。これより薄い場合は退色防止効果が不十分であり、厚い場合はプリント濃度・インク吸収速度がいずれも低下する恐れがある。また最表層のインク吸収性を補うため、インク受容層中の下層（より支持体に近い層）には無機フィラー微粒子を主成分とする層を設けることが好ましい。無機フィラー微粒子を主成分とする層の厚みは5～50μmが好ましい。

【0078】有機フィラー微粒子を含有する層は一般的に空隙率が低く、単一の層でインク受容層を形成すると吸収容量の確保のために厚さが大きくなる。これに対し無機フィラー微粒子を主成分とする空隙層は、空隙率が高いためより薄い層で多くのインクを吸収できる。よって有機フィラー微粒子を含有する層と、それよりも下層に無機フィラー微粒子を主成分とする空隙層を併せて持つインク受容層を形成することが好ましい。有機フィラー微粒子含有層はインク受容層の厚みに対し0.1～30%が好ましく、より好ましくは0.5～20%である。

【0079】本発明においては、発明の効果を阻害しない範囲で親水性バインダーを使用することが出来る。

【0080】インク受容層に用いられる親水性バインダーの例としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラギーナン(κ、ι、λ等)、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらの親水性バインダーは2種以上併用することも可能である。本発明で好ましく用いられる親水性バインダーはポリビニルアルコールである。

【0081】本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変

性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0082】酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは平均重合度が1000以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1500～5000のものが好ましく用いられる。又ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

【0083】カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖又は側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0084】ポリビニルアルコールは重合度や変性の種類違いなど2種類以上を併用することもできる。

【0085】インク受容層に用いられる無機フィラー微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機フィラー微粒子の種類、親水性バインダーの種類に大きく依存するが、一般には記録用紙1m<sup>2</sup>当たり、通常5～30g、好ましくは10～25gである。

【0086】又、インク受容層に用いられる無機フィラー微粒子と親水性バインダーの比率は質量比で通常2：1～20：1であり、特に3：1～10：1であることが好ましい。

【0087】本発明のインクジェット記録用紙には、記録後の保存による画像のにじみを防止する目的でカチオン性ポリマーが好ましく用いられる。

【0088】カチオン性ポリマーの例としては、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミドポリアルキレンポリアミン縮合物、ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピクロロヒドリン・ジアルキルアミン付加重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・SO<sub>2</sub>共重合物、ポリビニルイミダゾール、ビニルピロリドン・ビニルイミダゾール共重合物、ポリビニルピリジン、ポリアミジン、キトサン、カチオン化澱粉、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド重合物、(2-メタクロイルオキシエチル)トリメチルアンモニウムクロライド重合物、ジメチルアミノエチルメタクリレート重合物、などが挙げられる。

【0089】又化学工業時報平成10年8月15日及び25日に述べられるカチオン性ポリマー、三洋化成工業株式会社発行「高分子薬剤入門」に述べられる高分子染料固着剤が例として挙げられる。

【0090】本発明のインクジェット記録用紙には、インク受容層の物理強度を調整する目的、又は塗布乾燥時の塗工皮膚のひび割れを抑制する目的で硬膜剤を用いることが好ましい。

【0091】硬膜剤は、一般的には前記親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物或いは親水性バインダーが有する異なる基同士の間を促進するような化合物であり、親水性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。

【0092】硬膜剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレンジグリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-スートリアジン等）、活性ビニル系化合物（1,3,5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、ほう酸及びその塩、ほう砂、アルミ明礬等が挙げられる。

【0093】特に好ましい親水性バインダーとしてポリビニルアルコール及び又はカチオン変性ポリビニルアルコールを使用する場合には、ほう酸及びその塩、及びエポキシ系硬膜剤から選ばれる硬膜剤を使用するのが好ましい。最も好ましいのはほう酸及びその塩から選ばれる硬膜剤である。

【0094】ほう酸又はその塩としては、硼素原子を中心原子とする酸素酸及びその塩のことを示し、具体的にはオルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、八ほう酸及びそれらの塩が含まれる。

【0095】上記硬膜剤の使用量は親水性バインダーの種類、硬膜剤の種類、無機フィラー微粒子の種類や親水性バインダーに対する比率等により変化するが、通常親水性バインダー1g当たり5～500mg、好ましくは10～300mgである。

【0096】本発明のインクジェット記録用紙のインク受容層及び必要に応じて設けられるその他の層には、前記以外に各種の添加剤を添加することが出来る。例えば、カチオン又は非イオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号及び特開平4-219266号等に記載されている蛍光

増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の pH 調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マツト剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0097】インク受容層は何層で構成されていてもよく、この場合、それらのインク受容層の構成はお互いに同じであっても異なっても良い。

【0098】本発明に用いる支持体は従来インクジェット記録用紙用として公知のものを適宜使用でき、吸水性支持体であってもよいが、非吸水性支持体であることが好ましい。

【0099】本発明で用いることのできる吸水性支持体としては、例えば一般の紙、布、木材等を有するシートや板等を挙げることができるが、特に紙は基材自身の吸水性に優れかつコスト的にも優れるために最も好ましい。紙支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、CGP、RMP、TMP、CTMP、CMP、PGW等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等の木材パルプを主原料としたものが使用可能である。又、必要に応じて合成パルプ、合成繊維、無機繊維等の各種繊維状物質も原料として適宜使用することができる。

【0100】上記紙支持体中には必要に応じて、サイズ剤、顔料、紙力増強剤、定着剤等、蛍光増白剤、湿潤紙力剤、カチオン化剤等の従来公知の各種添加剤を添加することができる。

【0101】紙支持体は前記の木材パルプなどの繊維状物質と各種添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機で製造することができる。又、必要に応じて抄紙段階又は抄紙機にスターチ、ポリビニルアルコール等でサイズプレス処理したり、各種コート処理したり、カレンダー処理したりすることもできる。

【0102】本発明で好ましく用いることのできる非吸水性支持体には、透明支持体又は不透明支持体がある。透明支持体としてはポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料を有するフィルム等が挙げられ、中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、50～200 $\mu$ mが好ましい。

【0103】又不透明支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに硫酸バリウム等の白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトペットが好ましい。

【0104】前記各種支持体とインク受容層の接着強度を大きくする等の目的で、インク受容層の塗布に先立っ

て、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。更に、本発明のインクジェット記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録シートであってもよい。

【0105】本発明のインクジェット記録用紙では原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

【0106】紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUPK、NUPKのいずれも用いることが出来るが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSP及び又はLDPの比率は10～70質量%が好ましい。

【0107】上記パルプは不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0108】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。

【0109】抄紙に使用するパルプの濾水度はCSFの規定で200～500mlが好ましく、又、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0110】原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250 $\mu$ mが好ましい。

【0111】原紙は抄紙段階又は抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7～1.2g/cm<sup>3</sup>（JIS-P-8118）が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0112】原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

【0113】原紙のpHはJIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9である

ことが好ましい。

【0114】原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び／又は高密度のポリエチレン(HDPE)であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

【0115】特にインク受容層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているようにルチル又はアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリエチレンに対して通常3～20質量%、好ましくは4～13質量%である。

【0116】ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、又、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したのも本発明で利用できる。

【0117】上記ポリエチレン被覆紙においては紙中の含水率を3～10質量%に保持するのが特に好ましい。

【0118】本発明の記録用紙の空隙層及び下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種のインク受容層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。好ましい方法は、各層を構成する塗工液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を1回の塗布で済ませる同時塗布が好ましい。

【0119】塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法或いは米国特許第2,681,294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0120】本発明のインクジェット記録用紙について、未記録部分のブリストー測定との接触時間0.8秒における好ましい吸水量は10～30ml/m<sup>2</sup>である。

【0121】本発明におけるインクジェット記録の吐出方式としては、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ペンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウオール型等)、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット(R)型等)、静電吸引方式(例えば、電界制御型、スリットジェット型等)及び放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げることができる。

【0122】本発明に用いられるインクは従来公知の水溶性染料インクであり、水溶性染料、水、水溶性有機溶媒を含有し、必要に応じてその他の添加剤を加えることができる。特に水溶性有機溶媒は、ノズル近傍のインクの乾燥による染料の析出を防止する目的などで必ず添加さ

れる。この水溶性有機溶媒は水と相溶するいかなる有機溶媒であってもよく、又複数種類を混合して用いてもよい。該水溶性有機溶媒の沸点は120℃以上が好ましい。又SP値が18.414～30.69にある水溶性有機溶媒が10～30%含まれることが好ましい。

【0123】SP値とは溶解パラメータのことであり、物質の溶解性を予測するための一つの有用な尺度である。ここで単位は[MPa]<sup>1/2</sup>であり、25℃における値を指す。「POLYMER HANDBOOK」

(J. Brandrup他, A Wiley-Interscience Publication)のIV-337頁に記載されている他、各種の文献などに有機溶媒のSP値が掲載されている。

【0124】水溶性有機溶媒の例としては、アルコール類(例えば、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールのアルキルエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシル

ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキンド類(例えば、ジメチルスルホキンド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)等が挙げられる。

【0125】特に好ましい水溶性有機溶媒は多価アルコール類、多価アルコールのアルキルエーテル類、複素環類であり、これらから2~3種選ばれるのが好ましい。特に好ましい水溶性有機溶媒は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオールである。

【0126】当該インクはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料のいずれか1種以上を含有する。インク中の染料・色素の濃度は通常0.1~5%である。

【0127】当該インクは記録用紙に対する濡れ性を良好にするために、20℃において、通常 $2.5 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ 、好ましくは $3.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ の範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0128】当該インクは染料の溶解性を良好にするために、pH7以上にすることが望ましい。このために公知のpH調節剤を用いることができる。

【0129】その他当該インクの添加剤としては、例えば金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。こ\*

\*れら添加剤のインク中の濃度は通常0.01~5%である。

【0130】本発明におけるインクジェット記録の好ましい最大インク吐出量は $10 \sim 35 \text{ ml/m}^2$ である。

【0131】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。尚、実施例中で「%」は特に断りのない限り質量%を示す。

10 【0132】実施例1

(重合体分散物L-1の作製) 攪拌器および滴下漏斗を備えたフラスコ中に、純水300部を入れ80℃に加熱した後、攪拌しながらn-ブチルアクリレート45部、エチルメタクリレート55部、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド6部の混和液、および重合開始剤として2, 2'-アゾビス-4-シアノ吉草酸5%水溶液10mlを30分かけて連続的に添加し4時間反応させた。得られた重合体分散物の計算Tgは-1℃、平均粒子径は20nmであった。

20 【0133】(重合体分散物L-2~4の作製) L-1と同様に、表1のようにモノマーと乳化剤を変化させ、重合体分散物L-2~4を得た。

【0134】(有機フィラー分散液EM-1、2の作製) L-1と同様に、表1のようにモノマーと乳化剤を変化させ、有機フィラー分散液EM-1、2を得た。

【0135】

【表1】

		L-1	L-2	L-3	L-4	EM-1	EM-2
乳化剤 (添加量)		ATMAC (6部)	POEAE (8部)	ATMAC (6部)	POEAE (2部)	ATMAC (5部)	ATMAC (5部)
モノマー組成 (部)	エチルメタクリレート	55	25	20	30		
	n-ブチルアクリレート	45	65	20	35	10	
	メチルメタクリレート		10	60	35		20
	スチレン					50	80
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート					20	
	t-ブチルメタクリレート					20	
Tg(℃)		-1	-21	50	20	76	101
粒子径(nm)		20	45	20	70	30	30

ATMAC: アルキルトリメチルアンモニウムクロリド

POEAE: ポリオキシエチレンアルキルエーテル

【0136】(無機フィラー分散液-1の作製) カチオン性ポリマー(P-1)の15%水溶液100gに1次粒子の平均粒子径が12nmの微粒子シリカ(トクヤマ製、QS-20: 屈折率、約1.45)の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散し、青白色澄明な無機フィラー分散液-1を得た。

【0137】(塗工液1の作製) 無機フィラー分散液-1の610gを45℃に昇温し、ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA203)の10%水溶液5ml及び

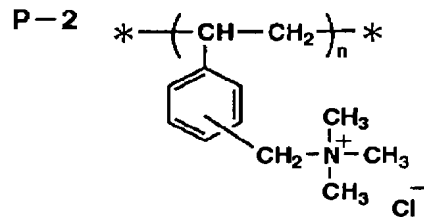
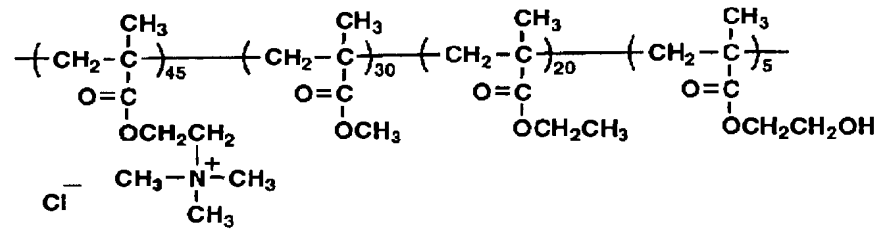
40 他のポリビニルアルコール(重合度400)の6%水溶液290mlをそれぞれ45℃に昇温した後に添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように45℃の純水を加えて半透明状の塗工液1を得た。

【0138】(無機フィラー分散液-2の作製) 無機フィラー分散液-1のカチオン性ポリマーをP-2に置き換えて同様の作業により青白色澄明な無機フィラー分散液-2を得た。

【0139】

【化1】

19  
P-1



【0140】（塗工液2の作製）無機フィラー分散液2の610gを45℃に昇温し、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液290mlをそれぞれ45℃に昇温した後

に添加した。さらに、重合体分散物L-1（固形分濃度20%）を20g添加し、最後に液全体の体積が1000mlになるように45℃の純水を加えて半透明状の塗工液2を得た。

【0141】（記録用紙-1の作製）塗工液1、および塗工液2を用いて以下の条件で同時重層塗布を行ない、記録用紙-1を得た。

支持体：両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（厚み

230μm）  
1層目（下層）：塗工液1、湿潤膜厚80μm  
2層目（上層）：塗工液2、湿潤膜厚80μm

塗工方式：スライドホッパー塗布

（記録用紙-2～7の作製）記録用紙-1と比べ、以下の相違点以外は全く同様にして記録用紙-2～7を得た。

【0142】記録用紙-2：塗工液2に添加するL-1の代わりにL-2を用いた

記録用紙-3：無機フィラー分散液2に用いたシリカの代わりに酸化亜鉛（堺化学製FINEX：平均粒子径40nm、屈折率1.9～2.0）を用いた

記録用紙-4：塗工液2にL-1を添加しなかった塗工液2'を用いた

記録用紙-5：塗工液2'に添加する重合度400のポリビニルアルコールの6%水溶液の添加量を357mlとした

記録用紙-6：塗工液2に添加するL-1の代わりにL-3を用いた

記録用紙-7：塗工液2に添加するL-1の代わりにL-4を用いた。

【0143】（塗工液3の作製）有機フィラー粒子分散液EM-1を165g、無機フィラー分散液2を65g、重合体分散物L-1を12g混合し、最後に1000mlとなるように水を添加し、塗工液3を得た。

【0144】（記録用紙-8の作製）記録用紙-4の記録面上にワイヤーバーを用いて塗工液3を塗布乾燥し、記録用紙-8を得た。新たに塗設された層の乾燥膜厚は1μmであった。

【0145】（記録用紙-9～13の作製）記録用紙-8と比べ、以下の相違点以外は全く同様にして記録用紙-9～13を得た。

【0146】記録用紙-9：塗工液3に添加したL-1の代わりにL-2を用いた

記録用紙-10：塗工液3に添加したEM-1の代わりにEM-2を用いた

記録用紙-11：塗工液3に添加したL-1の代わりに、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液を40g添加した

記録用紙-12：塗工液3に添加するL-1の代わりにL-3を用いた

記録用紙-13：塗工液3に添加するL-1の代わりにL-4を用いた。

【0147】（インク液-1の作製）以下の組成からなるインク液-1を作製した。

【0148】

水	68.5部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	12部
ジエチレングリコール	10部

グリセリン

C. I. Direct Blue 86 (銅フタロシアニン系染料)

界面活性剤 (日信化学工業製 サーフィノール465)

(プリント濃度の評価) 記録用紙-1~13に対し、MJ-800C (セイコーエプソン (株) 製) の純正インクを用い、黒のベタ画像を記録した。記録部の反射濃度を緑色光で濃度測定した。

【0149】 (皮膜の柔軟性評価) 記録用紙-1~7を23℃、相対湿度20%で24時間調湿した後、直径がそれぞれ10mm、20mm、30mm、40mmの円筒状のステンレス棒に記録面を外にして巻きつけ、インク吸収層のひび割れが生じる棒の直径を調べた。当該値が小さいものほどインク吸収層は柔軟であり、20mm以下のものは実用上問題ないが、30mmのものは乾燥した室内等で記録面が割れる可能性があり、40mmでは実用上問題があるレベルである。

【0150】 (皮膜のひび割れ評価) 記録用紙-8~13の黒ベタ画像部を10倍のルーペで観察し、塗膜のひび割れ状態を観察し、以下の基準で判定した。

【0151】

○: ひび割れが全く観察されない

△: 孤立した小さなひび割れが散見される

×: 孤立した大きなひび割れが多く見受けられる

××: 連続した地割れのようなひび割れが観察される

実用上問題がないレベルは○、△である。

【0152】 (インク吸収性の判定) 記録用紙-1~13のベタ画像記録部を目視判定した。判定は以下の基準で行なった。

【0153】

\*30

記録用紙 No.	1	2	3	4	5	6	7
被膜の柔軟性	20 以下	20 以下	20 以下	40	30	40	30
プリント濃度	2.3	2.1	2.0	2.3	2.3	2.3	1.7
インク吸収性	○	○	○	○	△	○	○
備考	本発明	本発明	本発明	比較例	比較例	比較例	比較例

【0157】

【表3】

記録用紙 No.	8	9	10	11	12	13	4
被膜のひび割れ	○	○	○	○	××	○	
プリント濃度	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	1.8	
インク吸収性	○	○	○	×	○	○	
変褪色	0.98	0.96	0.74	0.92	0.93	0.98	0.58
備考	本発明	本発明	本発明	比較例	比較例	比較例	比較例

【0158】 表2、3から明らかなように、本発明の記録用紙は皮膜の柔軟性及び変褪色防止効果に優れ、インク吸収速度が速く、プリント濃度の高いものであることがわかる。

【0159】

8部

1部

0.5部

\*○: 30cmの観察距離でまだらが見受けられない

△: 60cm未満の観察距離ではまだらが見受けられない

×: 60cm以上の観察距離でまだらが見受けられる  
実用上問題がないレベルは○、△である。

10 【0154】 (変褪色の評価) インク液-1をインクジェットプリンタMJ-800C (セイコーエプソン (株) 製) に搭載し、記録用紙-4、8~13に対しベタ画像を記録 (吐出) した。インク吐出量は12ml/m<sup>2</sup>であった。得られた画像を平均して常温常湿であるオフィス室内の窓際に貼り、外気流が曝露されるが直射日光の当たらない環境に6ヶ月放置した。画像部の反射濃度を赤色の単色光で濃度測定し、放置前後の比 (残存率) を求めた。

20 【0155】 (電子顕微鏡観察) 記録用紙-1~13の塗工表面未記録部を電子顕微鏡で観察したところ、5nm~100nm程度の径を持った空隙が無数に存在していた。また、ベタ画像記録部表面を同様に観察したところ、記録用紙-4、10以外は全て未記録部分に比べ空隙の縮小または減少が観察された。なお、記録用紙-4の断面を同様に電子顕微鏡で観察し、画像解析から求めた無機微粒子の平均粒子径は40nmであった。以上の測定・評価結果を表2および表3に示す。

【0156】

【表2】

【発明の効果】 本発明により、空隙型の特徴を持ったインクジェット記録用紙に対し、インク吸収速度とひび割れ耐性を両立させ、さらには、特殊な工程なしに、有害ガスによる画像劣化を改善することができた。